## IAP12 Rec'd PCT/PTO 04 MAY 2006

WO 2005/044454

PCT/DE2004/002441

1

## Beschreibung

5

10

15

20

Speichersystem zum Speichern eines Mediums sowie Verfahren zum Beladen/ Entladen eines Speichersystems mit einem Speichermedium

Die vorliegende Erfindung betrifft zunächst ein Speichersystem zum Speichern eines Mediums gemäß dem Oberbegriff von Patentanspruch 1. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zum Beladen/Entladen eines Speichersystems mit einem Speichermedium gemäß dem Oberbegriff von Patentanspruch 14.

Ein derartiges Speichersystem kann beispielsweise als Adsorptionsspeichersystem zum Adsorbieren eines Mediums ausgebildet sein und einen Speicherbehälter aufweisen, der beispielsweise als so genannter Adsorptionsspeicher ausgebildet sein kann. Natürlich ist die Erfindung nicht auf diese bestimmte Anwendung beschränkt. Grundsätzlich ist das Speichersystem gemäß der vorliegenden Erfindung für jede Art von Speicherung anwendbar, bei der ein – insbesondere aus einem Innenbehälter und Außenbehälter bestehender - Speicherbehälter genutzt wird, um ein zu speicherndes Medium, beispielsweise ein Gas, eine Flüssigkeit oder möglicherweise aber auch eine Befüllung mit einem Feststoff aufzunehmen.

Nachfolgend wird die Erfindung zur Verdeutlichung jedoch hauptsächlich anhand eines Adsorptionsspeichersystems beschrieben.

25

Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung das technische Gebiet der Wasserstoffspeicherung, welches in letzter Zeit erheblich an Bedeutung gewonnen hat.

30 Wasserstoff wird als Null-Emissions-Brennstoff (in Bezug auf Emissionen von giftigen oder das Klima beeinflussenden Prozessgasen) angesehen, weil bei seinem Einsatz, 5

20

2

beispielsweise in thermischen Brennkraftmaschinen, in Brennstoffzellen-Anwendungen oder dergleichen, nur Wasser erzeugt wird. Folglich ist die Schaffung geeigneter Speichermittel für die effiziente Speicherung von Wasserstoff ein bedeutendes Ziel, welches erreicht werden muss, bevor sich eine weitverbreitete Verwendung von Wasserstoff als Brennstoff einstellen kann.

Es ist bereits generell bekannt, Wasserstoff an auf Kohlenstoff basierenden Adsorptionsmaterialien, auch Adsorbens genannt, zu adsorbieren. Bei derartigen Adsorptionsmaterialien handelt es sich beispielsweise um Aktivkohle. Adsorption bedeutet im Lichte der vorliegenden Erfindung die Anlagerung von Gasen oder gelösten Stoffen an der Grenzfläche einer festen oder flüssigen Phase, dem Adsorptionsmaterial. Das Adsorptionsmaterial dient somit als Speichermaterial für den Wasserstoff.

Das Speichermaterial ist vorzugsweise in einem Speicherbehälter, dem Adsorptionsspeicher untergebracht, in dem der Wasserstoff gespeichert wird.

Die Entnahme des Wasserstoffs erfolgt über die Desorption. Hierbei handelt es sich um die Rückreaktion der Adsorption. Wenn im weiteren Verlauf der Beschreibung auf den Prozess der Adsorption hingewiesen wird, so soll der Prozess der Desorption natürlich immer auch mitberücksichtigt sein. Bei der Desorption wird der am Adsorptionsmaterial adsorbierte Wasserstoff unter Aufbringung von Energie vom Adsorptionsmaterial losgelöst.

Das Problem bei der Adsorption von Medien auf Adsorptionsmaterialien liegt oft im Management der auftretenden Wärmetönungen, das heißt Adsorptionsenergien oder Desorptionsenergien bei der Adsorption beziehungsweise Desorption. So kann es zu lokaler Abkühlung beziehungsweise Überhitzung des Adsorbermaterials kommen beziehungsweise die Kinetik der Adsorption und Desorption blockiert werden, da die Adsorbermaterialien, wie beispielsweise Aktivkohle mit hoher spezifischer Oberfläche nur schlechte Wärmeleitfähigkeiten haben. Auch die Konvektion als Mittel des

3

Wärmetransports in der Gasphase ist aufgrund der großen Reibungsverluste an den Porenwänden des Adsorbermaterials stark eingeschränkt.

Wie vorstehend bereits ausgeführt wurde, sind Adsorbermaterialien meistens sehr porös das heißt sie besitzen eine hohe spezifische Oberfläche. Sie sind deshalb sehr schlecht thermisch leitfähig. Wenn man nun Wasserstoff oder ein anderes Gas darauf adsorbiert, dann tritt Adsorptionswärme auf, die wiederum bewirkt, dass das Material erwärmt wird und das adsorbierte Gas teilweise wieder desorbiert. Man muss folglich versuchen, die Wärme wegzutransportieren. Analoges gilt auch für die Desorption. Bei dieser muss man Wärme an die Adsorptionsmaterialien heranbringen, um die Desorption zu bewerkstelligen.

Darüber hinaus stellen bei den bisher bekannten, eingangs erwähnten Speicherbehältern die Wärmeübergänge an den Anschlüssen, beispielsweise einem Behälteranschluss zum Beladen/Entladen des Speicherbehälters ein wesentliches Problem dar. Diese bilden die wesentlichen Wärmelecks, da hier beispielsweise der äußere Behälter direkt mechanisch mit dem Innenbehälter verbunden ist. Dadurch ist eine direkte Wärmeübertragung beziehungsweise Wärmeleitung möglich ist.

Zum Speichern von Gasen durch Adsorption – insbesondere auf so genannten High-Surface-Materialien – muss die Temperatur des Speichersystems sowie des Speichermediums, beispielsweise eines Gases, auf einen so genannten kryogenischen Bereich gesenkt werden, um bessere Speicherkapazitäten zu erreichen. Dies erfordert die Abfuhr einer großen Menge an Energie. Hinzu kommt noch die durch Adsorption von Speichermedium freigesetzte Energie, die ebenfalls noch abgeführt werden muss. Zum Austreiben des Speichermediums muss dem Speichersystem hingegen Energie zugeführt werden, um dessen Temperatur auf Raumtemperaturbereich zu erhöhen und um die notwendige Desorptionsenergie zur Verfügung zu stellen.

5

10

4

Damit diese beiden dynamischen Vorgänge des Speichersystems möglichst schnell stattfinden können, ist eine effiziente Energiezufuhr beziehungsweise Energieabfuhr erforderlich.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Speichersystem sowie ein Verfahren der eingangs genannten Art derart weiterzubilden, dass damit eine effiziente Energiezufuhr beziehungsweise Energieabfuhr realisiert werden kann.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch das Speichersystem mit den

Merkmalen gemäß dem unabhängigen Patentanspruch 1, das Verfahren mit den

Merkmalen gemäß dem unabhängigen Patentanspruch 14 sowie die

erfindungsgemäßen Verwendungen gemäß den unabhängigen Patentansprüchen 19

und 20. Weitere Vorteile, Merkmale und Details der Erfindung ergeben sich aus den

Unteransprüchen, der Beschreibung sowie den Zeichnungen. Merkmale, Vorteile und

Details, die im Zusammenhang mit einem bestimmten Erfindungsaspekt beschrieben

sind, gelten dabei selbstverständlich jeweils auch im Zusammenhang mit den jeweils

anderen Erfindungsaspekten.

Gemäß dem ersten Aspekt der Erfindung wird ein Speichersystem zum Speichern eines Mediums, insbesondere ein Adsorptionsspeichersystem zum Adsorbieren eines Mediums, bereitgestellt, mit einem Speicherbehälter, in dem ein Speichermaterial zum Speichern, insbesondere zum Adsorbieren eines Mediums vorgesehen ist und mit einem Behälteranschluss zum Beladen/Entladen des Speicherbehälters. Das Speichersystem ist erfindungsgemäß dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens ein Zirkulationskreislauf für das Speichermedium vorgesehen ist, mittels dessen eine Energieabfuhr und/oder Energiezufuhr im Speicherbehälter erfolgt, dass das Speichermedium als Energieträger dient und dass der Speicherbehälter zumindest zeitweilig im Zirkulationskreislauf integriert ist.

20

25

30 Ein grundlegendes Merkmal besteht darin, das zu speichernde Medium, beispielsweise ein zu adsorbierendes Gas – etwa Wasserstoff-, mit den ihm eigenen WO 2005/044454

5

guten Wärmetransporteingenschaften als Energieträger zu nutzen. Dafür wird der Speicherbehälter, in dem sich das Medium (der Adsorbent) befindet, zumindest zeitweilig in einem Zirkulationskreislauf des zu speichernden Mediums integriert. Der Zirkulationskreislauf kann vorteilhaft weitere Bauelemente enthalten, die im weiteren Verlauf der Beschreibung näher erläutert werden.

Zum Speichern von Medien, etwa Gasen, durch Adsorption auf so genannten High-Surface-Materialien wird die Temperatur des Speichersystems sowie des zu speichernden Mediums vorteilhaft auf einen so genannten kryogenen Bereich gesenkt, um höhere Speicherkapazitäten zu erreichen. Dieser kryogene Bereich liegt vorteilhaft im Bereich der Flüssigstickstofftemperatur (T = 77K), da dort gute Effizienzen in ökologischer, ökonomischer und anlagentechnischer Hinsicht erzielt werden können. Auch die Adsorptionswärme, die während des Einspeicherns des Speichermediums, beispielsweise von Wasserstoff, freigesetzt wird, kann nunmehr entsprechend schnell abgeführt werden.

Zur Abkühlung und/oder Erwärmung des Speichermediums auf eine bestimmte Temperatur kann in dem Zirkulationskreislauf vorteilhaft wenigstens ein Wärmetauscher vorgesehen sein.

20

5

10

15

Beispielsweise kann in dem Zirkulationskreislauf wenigstens ein Wärmetauscher zum Abkühlen des Speichermediums vorgesehen sein. Beim Beladungsvorgang wird das Speichermedium, etwa ein Gas, in dem Wärmetauscher mit flüssigem Stickstoff (LN<sub>2</sub>) abgekühlt.

25

30

In weiterer Ausgestaltung kann in dem Zirkulationskreislauf wenigstens ein Wärmetauscher zum Erwärmen des Speichermediums vorgesehen sein. Bei dem Entnahmevorgang kann das Speichermedium über diesen Wärmetauscher vorteilhaft erwärmt werden, beispielsweise unter Verwendung von Umgebungsluft, der Abwärme eines Energiewandlers oder dergleichen.

6

Je nach Ausgestaltung kann zum Abkühlen und Erwärmen jeweils ein eigener Wärmetauscher verwendet werden. Es ist natürlich auch möglich, dass bei entsprechender Ausgestaltung des Wärmetauschers nur ein einziger Wärmetauscher erforderlich ist, über den sowohl eine Abkühlung als auch eine Erwärmung des Speichermediums erfolgen kann.

Nach der Abkühlung beziehungsweise Erwärmung im Wärmetauscher wird das Speichermedium in den Speicherbehälter hineingeführt, wodurch dessen Speicherraum (Innenraum) mit Speichermaterial, Freiraum und Behälterwänden abgekühlt beziehungsweise erwärmt wird. Das Speichermedium wird im Zirkulationskreislauf solange zirkuliert, bis die gewünschte Temperatur erreicht ist.

5

10

15

20

25

30

Beim Abkühlen des Speichermediums wird der Speicherbehälter, in dem sich das zu speichernde Medium befindet, beispielsweise in dem Zirkulationskreislauf integriert, der weiterhin wenigstens einen kryogen betreibbaren Wärmetauscher aufweist. Im Wärmetauscher wird das durchströmende Speichermedium während der Speicherung – etwa der Adsorption – auf kryogene Temperaturen abgekühlt, wobei das durchströmende Speichermedium auch in der Flüssigphase vorliegen kann. Beim Durchströmen des Speicherbehälters wird den Wärmekapazitäten im Speicherraum Wärme entzogen und ebenso wie die Adsorptionswärme im Abstrom abgeführt.

Gleichermaßen kann die Kinetik der Desorption durch die Rezirkulation von kryogen gespeichertem Gas verbessert werden, das im Besonderen zu Beginn der Desorption auch der in den Poren koexistierenden Gasphase entnommen werden kann und im Wärmetauscher erwärmt wird.

Als Wärmetauscher kommen bei der Erwärmung vorteilhaft Luftwärmetauscher in Betracht, die die Wärme der vorbeiströmenden Umgebungsluft entziehen. Dabei kann die Strömung sowohl durch einen äußeren Zwang wie beispielsweise Fahrtwind oder Ventilation wie auch durch Naturkonvektion aufgeprägt werden. Gleichermaßen

7

kann ungenutzte Abwärme aus dem Verbraucher, der gleichermaßen Brennstoffzelle oder Verbrennungsmotor oder auch eine Gasturbine oder dergleichen sein kann, direkt oder auch über den Umweg der Wärmeübertragung an einen Wärmeträger über einen Wärmetauscher an das rezirkulierende Speichermedium übertragen werden. Die im Gas gespeicherte Wärmeka pazität wird dem Speicherbehälter zugeführt, wodurch dessen Innenraum mit den Teilen Adsorbent und Freigasraum einschließlich Tankwände abgekühlt beziehungsweise erwärmt wird. Zur Aufrechterhaltung eines stetigen Gasstroms an den Verbraucher sind die Rohrleitungen, die aus dem Speicherbehälter herausführen, vorteilhaft dergestalt auszubilden, dass sowohl den Anforderungen des Verbrauchers genüge getan wird wie auch sichergestellt wird, dass der über den Rückstrom des Speichermediums beispielsweise des Wasserstoffs - erneut ins System eingebrachte Wärmestrom die bei der Desorption der Umgebung entzogen e Wärmemenge ausgleicht. Wird nämlich das System bei der Desorption sich selbst überlassen, ohne dass Wärme eingetragen wird, so wird die Temperatur im Inneren des Systems deutlich reduziert. Im Falle der Adsorbens / Adsorbat – Kombination AC – H2 sind Temperaturdrops von > 20 K charakteristisch. Mit der indirekten Proportionalität zwischen Temperatur und Speicherkapazität wird durch diese Senkung der Temperatur weiteres Gas an die Oberflächen der Adsorbens gebunden, wodurch über kurz oder lang der Gasstrom zum Verbraucher versiegen würd e.

10

15

20

25

30

In weiterer Ausgestaltung kann in dem Zirkulationskreislauf wenigstens eine Fördereinrichtung, beispielsweise eine Pumpe oder dergleichen, vorgesehen sein. Die Zirkulation des Speichermediums erfolgt vorzugsweise über solch eine Fördereinrichtung, die dem wenigstens einen Wärmetauscher vor- und/oder nachgeschaltet sein kann.

Vorteilhaft kann der Speicherbehälter wenigstens einen weiteren Behälteranschluss zum Beladen und/oder Entladen des Speichermediums aufweisen, über den das Speichermedium nachgefüllt beziehungsweise entnommen werden kann.

8

Bei den bisher bekannten, eingangs erwähnten Speicherbehältern beziehungsweise Adsorptionsspeichem stellen die Wärmeübergänge an den Anschlüssen, beispielsweise einem Behälteranschluss zum Beladen/Entladen des Speicherbehälters ein wesentliches Problem dar. Diese bilden die wesentlichen Wärmelecks, da hier beispielsweise der äußere Behälter direkt mechanisch mit dem Innenbehälter verbunden ist. Dadurch ist eine direkte Wärmeübertragung beziehungsweise Wärmeleitung möglich ist.

Vorteilhaft kann daher bei einem Speicherbehälter mit einem Innenbehälter für das zu speichernde Medium, einem äußeren Isolationsbehälter sowie einem Behälteranschluss zum Beladen/Entladen des Innenbehälters vorgesehen sein, dass der Behälteranschluss einen mit dem Innenbehälter verbundenen Innenstutzen und einen mit dem Außenbehälter verbundenen Außenstutzen aufweist und dass eine Kupplung vorgesehen ist, die derart ausgestaltet ist, dass eine trennbare Kopplung zwischen dem Innenstutzen und dem Außenstutzen hergestellt wird oder herstellbar ist.

In weiterer Ausgestaltung kann auch vorgesehen sein, dass der Speicherbehälter einen Innenbehälter für das zu speichernde Medium sowie einen äußeren Isolationsbehälter aufweist, dass wenigstens eine schaltbare Wärmebrücke zwischen dem Innenbehälter und dem Außenbehälter vorgesehen ist und dass die wenigstens eine Wärmebrücke derart ausgebildet ist, dass zum Zwecke des Wärmeaustauschs zumindest zeitweilig eine thermische Verbindung zwischen dem Innenbehälter und dem Außenbehälter hergestellt wird oder herstellbar ist.

25

30

20

5

Somit kann ein Behälteranschluss zur Verfügung gestellt werden, der nur bei Bedarf eine mechanische Verbindung zwischen dem Innenbehälter und dem Außenbehälter herstellt. Das heißt, während der Betankung und Entnahme aus dem Speicherbehälter, beispielsweise einem Tanksystem, wird über eine Kupplung eine Verbindung zwischen dem Innenbehälter und dem Außenbehälter hergestellt.

5

20

25

9

Dabei ist die Erfindung nicht auf eine bestimmte Ausgestaltung der Kupplung beschränkt. Bei der Kupplung soll es sich generell um eine Art Schließmechanismus handeln, über deren Betätigung eine Verbindung zwischen Innenbehälter und Außenbehälter hergestellt wird, so dass eine Zugriffsmöglichkeit auf den Speicherraum des Innenbehälters entsteht. Einige nicht ausschließliche Beispiele für geeignete Kupplungstypen werden im weiteren Verlauf der Beschreibung näher erläutert.

Während der Lagerung, wenn dem Speicherbehälter nichts entnommen oder dieser nicht befüllt wird, ist der Innenbehälter vom Außenbehälter mechanisch entkoppelt und kann somit optimal gegen äußere Wärmeeinflüsse isoliert werden. Wird das im Speicherbehälter gespeicherte Medium von einem nachgeschalteten Verbraucher angefordert, wird die Kupplung betätigt und eine geeignete Gasleitung über Kopplung von Innenstutzen und Außenstutzen gekuppelt. Dies ermöglicht dann neben der Zufuhr beziehungsweise Abfuhr des Mediums auch eine Wärmeleitung über die entsprechenden wärmeleitenden Rohrwände.

Ebenso oder alternativ ist es auch möglich, nach dem vorstehend beschriebenen Prinzip geeignete Wärmebrücken zwischen dem Innenbehälter und dem Außenbehälter zu schalten, um beispielsweise die notwendige Zufuhr von Wärme zur Entnahme des Mediums, beispielsweise von Wasserstoff, zu unterstützen.

Vorteilhaft kann daher vorgesehen sein, dass der Speicherbehälter weiterhin wenigstens eine schaltbare Wärmebrücke zwischen dem Innenbehälter und dem Außenbehälter aufweist, und dass die wenigstens eine Wärmebrücke derart ausgestaltet ist, dass zum Zwecke des Wärmeaustauschs zumindest zeitweilig eine thermische Verbindung zwischen dem Innenbehälter und dem Außenbehälter hergestellt wird oder herstellbar ist.

Der Zweck einer solchen Wärmebrücke besteht darin, bei Bedarf eine definierte Wärmeleitung zwischen dem Innenbehälter und dem Außenbehälter herzustellen.

10

Damit kann beispielsweise Wärme von außen in den Innenbehälter zugeführt werden. Eine solche Vorgehensweise ist dann sinnvoll, wenn bei der Entnahme von Medium aus dem Behälter das Medium von einem im Behälter befindlichen Speichermaterial desorbiert werden muss, wozu eine Aktivierungsenergie erforderlich ist. Wenn die Umgebungstemperatur des Außenbehälters niedriger ist als die Temperatur innerhalb des Innenbehälters, kann auf diese Weise natürlich auch eine Wärmeabfuhr aus dem Innenbehälter realisiert werden.

5

20

Die vorliegende Erfindung ist nicht auf eine bestimmte Anzahl von Wärmebrücken beschränkt. Die geeignete Anzahl ergibt sich vielmehr nach der Menge der zuzuführenden beziehungsweise abzuführenden Wärme. Es sind daher durchaus Realisierungen denkbar, bei denen der Speicherbehälter zwei oder mehr solcher Wärmebrücken aufweist. Ebenso ist die Erfindung nicht auf eine bestimmte Ausgestaltung der Wärmebrücke(n) beschränkt. Im weiteren Verlauf werden hierzu einige nicht ausschließliche Beispiele näher erläutert.

Vorteilhaft kann zwischen dem Innenbehälter und dem Außenbehälter ein Isolationszwischenraum ausgebildet sein. In diesem Isolationszwischenraum ist dann vorzugsweise die wenigstens eine schaltbare Wärmebrücke angeordnet. In dem Isolationszwischenraum kann beispielsweise ein Vakuum ausgebildet sein. Alternativ oder zusätzlich ist aber auch möglich, dass in dem Isolationszwischenraum ein Isolationsmaterial in Form eines Isolationsgases, in Form einer Pulverisolation oder einer Folienisolation oder dergleichen vorgesehen ist.

Vorzugsweise kann vorgesehen sein, dass die Behälterinnenwand und/oder die Behälteraußenwand des Innenbehälters und/oder des Außenbehälters zumindest bereichsweise mit einem Isolationsmaterial, insbesondere mit einer Isolationsfolie, beschichtet ist/sind. In weiterer Ausgestaltung kann auch der Behälteranschluss zumindest bereichsweise mit einem Isolationsmaterial, insbesondere mit einer Isolationsfolie, beschichtet sein.

11

PCT/DE2004/002441

Mit der wie oben beschriebenen mechanischen Entkopplung von Innenbehälter und Außenbehälter ist beispielsweise auch eine Erhöhung der Freiheitsgrade des Innenbehälters verbunden. Die Fixierung des Innenbehälters im Raum, das heißt dessen Lagerung, kann vorteilhaft über eine belastbare Pulverisolation hergestellt werden, die den evakuierten Isolationszwischenraum vollständig oder teilweise

ausfüllt. Eine Kombination mit – insbesondere superisolierenden –
Folienisolationswicklungen ist möglich, wenn entsprechende Abstützungselemente auf Basis von Pulverisolation in vakuumdichte Folien gepackt und somit von der Umgebung gasdicht getrennt sind.

10

WO 2005/044454

Vorteilhaft kann vorgesehen sein, dass die Kupplung zur mechanischen oder pneumatischen oder magnetischen Kopplung zwischen dem Innenstutzen und dem Außenstutzen ausgebildet ist. Nachfolgend wird hierzu ein nicht ausschließliches Beispiel für eine geeignete Kupplung näher erläutert.

15

- Beispielsweise kann vorgesehen sein, dass die Kupplung zur magnetischen Kopplung zwischen dem Innenstutzen und dem Außenstutzen ausgebildet ist. In einem solchen Fall kann der Innenstutzen beispielsweise zumindest bereichsweise aus einem magnetischen Material gebildet sein oder ein magnetisches Material aufweisen. Weiterhin kann dann eine Einrichtung zum Erzeugen eines Magnetfelds vorgesehen sein, wobei bei Erzeugung des Magnetfelds eine trennbare Kopplung zwischen dem Innenstutzen und dem Außenstutzen hergestellt wird oder herstellbar ist.
- Die Einrichtung zum Erzeugen eines Magnetfelds kann beispielsweise einen Elektromagneten umfassen, der bei Bedarf geschaltet wird. Es ist natürlich auch die Verwendung von Permanentmagneten möglich, die dann bei Bedarf in eine gewünschte Stellung gebracht, beispielsweise gedreht oder geschwenkt werden.
- Wenn das Magnetfeld aktiviert wird, wird der Innenstutzen in Richtung des Außenstutzens gezogen, so dass eine Verbindung von außen in das Innere des

12

Innenbehälters entsteht. Wenn die Kopplung zwischen Innenbehälter und Außenbehälter aufgehoben werden soll, wird das Magnetfeld deaktiviert, wodurch der Innenstutzen vom Außenstutzen getrennt wird.

5 Um diesen Trennungsvorgang zu unterstützen oder zu bewerkstelligen, kann vorteilhaft eine Rückholfeder für den Innenstutzen vorgesehen sein.

Nachfolgend wird die vorteilhafte Ausgestaltung der wenigstens einen Wärmebrücke näher erläutert.

10

Vorzugsweise kann die Wärmebrücke mechanisch oder pneumatisch oder magnetisch betätigbar ausgebildet sein. Auch diesbezüglich wird nachfolgend ein vorteilhaftes, nicht ausschließliches Ausführungsbeispiel einer Wärmebrücke näher erläutert.

15

20

Beispielsweise kann die Wärmebrücke magnetisch betätigbar ausgebildet sein. Die Wärmebrücke weist vorzugsweise ein Wärmeleitungselement auf, das zumindest bereichsweise aus einem magnetischen Material gebildet ist oder ein magnetisches Material aufweist. Weiterhin ist eine Einrichtung zum Erzeugen eines Magnetfelds vorgesehen, wobei bei Erzeugung des Magnetfelds um Zwecke des Wärmeaustauschs zumindest zeitweilig eine thermische Verbindung zwischen dem Innenbehälter und dem Außenbehälter hergestellt wird oder herstellbar ist.

Das Wärmeleitungselement ist zunächst an dem Innenbehälter befestigt. Es kann beispielsweise aus einem gut wärmeleitenden Werkstoff, etwa Kupfer oder dergleichen, realisiert sein, der entweder gleich magnetisch, etwa ferromagnetisch, ist oder mit einem magnetischen Werkstoff verbunden ist. Das Wärmeleitungselement befindet sich zunächst auf der äußeren Oberfläche des Innenbehälters. Beim Anlegen eines Magnetfelds, insbesondere eines äußeren

30 Magnetfelds, wird das Wärmeleitungselement nach außen bis an die innere

13

Oberfläche des Außenbehälters geklappt, wodurch sich eine thermisch leitfähige Verbindung zwischen Innenbehälter und Außenbehälter ergibt.

Sobald das Magnetfeld deaktiviert wird, wird das Wärmeleitungselement von dem

Außenbehälter losgelöst und kehrt in seine ursprüngliche Position zurück, was einer
Unterbrechung der thermischen Verbindung entspricht. Zur Unterstützung oder
Realisierung dieser Trennung kann die Wärmebrücke vorteilhaft wenigstens eine
Rückholfeder für das Wärmeleitungselement aufweisen.

Wenn das Speichersystem, wie oben beschrieben, als Adsorptionsspeichersystem ausgebildet ist und der Speicherbehälter ein Adsorptionsspeicher ist, verfügt dieser vorteilhaft über ein Speichermaterial, an dem das zu speichernde Medium, beispielsweise Wasserstoff, adsorbiert werden kann. Vorteilhaft kann in dem Innenbehälter deshalb ein Speichermaterial zum Adsorbieren eines Mediums vorgesehen sein.

Nachfolgend werden einige Detailmerkmale zu dem Speichermaterial beschrieben.

Denkbar ist beispielsweise, dass das Speichermaterial in Form von einem oder mehreren verpressten Verbünden aus Speichermaterial ausgebildet ist.

25

30

Vorteilhaft kann als Speichermaterial ein Kompositmaterial zum Adsorbieren eines Mediums vorgesehen sein, wobei das Kompositmaterial ein Adsorptionsmaterial auf Kohlenstoffbasis aufweist und wobei das Adsorptionsmaterial Beimengungen wenigstens eines Zusatzmaterials mit hoher thermischer Leitfähigkeit aufweist.

Dabei ist die Erfindung nicht auf bestimmte Werte für die thermische Leitfähigkeit beschränkt. Wichtig ist lediglich, dass die thermische Leitfähigkeit des Zusatzmaterials größer ist als diejenige des Adsorptionsmaterials. Einige nicht ausschließliche Beispiele für geeignete Zusatzmaterialien werden im weiteren Verlauf der Beschreibung näher erläutert.

Ein grundlegendes Merkmal besteht darin, dem Adsorptionsmaterial Beimengungen von Material mit hoher thermischer Leitfähigkeit hinzuzufügen. Diese Materialien werden dem Adsorptionsmaterial beigemischt und beeinflussen die

- Adsorptionseigenschaften, natürlich auch die Desorptionseigenschaften, sowie die Gasdiffusion beziehungsweise die Diffusion des Mediums nicht negativ. Es kann allerdings eine Beeinflussung in positivem Sinn erfolgen. Jedoch bewirken sie bereits bei einer Beimengung von nur einigen Prozent eine wesentliche Verbesserung der thermischen Leitfähigkeit des Materials. Dies führt dazu, dass auftretende
- Wärmetönungen wesentlich schneller ausgeglichen werd en können und beispielsweise der Belade- und Entladevorgang, etwa ein Betankungsvorgang oder die Abgabe von Gas aus einem Speicherbehälter, wesentlich schneller erfolgen kann.
- Die vorliegende Erfindung ist nicht auf eine bestimmte prozentuale Menge an Zusatzmaterial im Adsorptionsmaterial beschränkt. Als vorteilhaft hat sich herausgestellt, wenn die Menge des Zusatzmaterials klei ner/gleich 10 Gew.%, vorzugsweise kleiner/gleich 5 Gew.%, besonders bevorzugt kleiner/gleich 3 Gew.%, jeweils bezogen auf die Menge des Adsorptionsmaterials, ist. Besonders bevorzugt ist, wenn die Menge des Zusatzmaterials 1.5 Gew.% oder in etwa 1.5 Gew.% beträgt.
  - Vorteilhaft kann vorgesehen sein, dass das Zusatzmaterial im Adsorptionsmaterial eine Netzwerkstruktur, insbesondere eine räumliche Netzwerkstruktur, bildet.
- Dadurch kann beispielsweise, wie im weiteren Verlauf der Beschreibung noch näher erläutert wird, die Stabilität und/oder die Leitfähigkeit, etwa die thermische oder elektrische Leitfähigkeit, des Kompositmaterials weiter verbessert werden.
- Beispielsweise kann vorgesehen sein, dass das Adsorptionsmaterial in Form von reinem und funktionalisiertem Graphit und/oder in Form von Material mit graphitähnlicher Kohlenstoffstruktur und/oder in Form von Aktivkohle ausgebildet ist.

15

Natürlich sind auch andere Materialien für das Adsorptionsmaterial denkbar. Wichtig ist lediglich, dass dieses auf Kohlenstoff basiert.

Das zu verwendenden Zusatzmaterial kann auf unterschiedlichste Weise ausgebildet sein, so dass die Erfindung nicht auf bestimmte Materialien beschränkt ist.

Nachfolgend werden jedoch einige nicht ausschließliche, vorteilhafte Beispiele für geeignete Zusatzmaterialien beschrieben. Dabei kann beispielsweise nur ein einziges Material als Zusatzmaterial verwendet werden. Natürlich können auch unterschiedliche Materialien, die dann mit einander kombiniert werden, das

Zusatzmaterial bilden.

Vorteilhaft kann vorgesehen sein, dass das Zusatzmaterial in Form wenigstens eines nanoskaligen Additivs ausgebildet ist. Beispielsweise kann das Zusatzmaterial ein Kohlenstoff-Nanomaterial und/oder ein Kohlenstoff-Mikromaterial sein. Bei

Kohlenstoff-Mikromaterial handelt es sich um ein Material, das Partikel aufweist, deren Abmessungen im Bereich von Mikrometern liegen. Bei Kohlenstoff-Nanomaterial handelt es sich um ein Material, das Partikel aufweist, deren Abmessungen im Bereich von Nanometern liegen. Derartige Kohlenstoffmaterialien besitzen eine hohe thermische Leitfähigkeit, haben ein geringes Gewicht und können einfach mit in das Adsorptionsmaterial eingebracht werden. Außerdem sind sie auch in der Lage, ein wenig des Mediums, beispielsweise Wasserstoff, adsorbieren zu können.

Vorteilhaft kann vorgesehen sein, dass das Kohlenstoff-Nanomaterial und/oder das
Kohlenstoff-Mikromaterial in Form von Kohlenstofffasern (Fibers) und/oder
Kohlenstoffröhrchen (Tubes) ausgebildet ist/sind. Derartige Materialien zeigen insbesondere eine gute thermische Leitfähigkeit.

Sofern Kohlenstoff-Nanotubes verwendet werden, können diese beispielsweise als sogenannte Single-Wall-Carbon-Nanotubes (SWNT) oder Multi-Wall-Carbon-Nanotubes (MWNT) ausgebildet sein. Es gibt beide Typen auch in Modifikationen mit

16

metallischer oder halbleitender Beschichtung. Vorteilhaft sollte die metallische Modifikation verwendet werden, da diese eine hohe thermische und auch elektrische Leitfähigkeit besitzt. Des Weiteren sind natürlich auch Kohlenstoff-Nanofasern möglich, deren elektrische und thermische Leitfähigkeit im Vergleich zu den Kohlenstoff-Nanotubes allerdings etwas geringer ist. Darüber hinaus sind auch so genannte Kohlenstoff-Nanoshells (Nanoschuppen) einsetzbar.

Vorteilhaft kann/können das Kohlenstoff-Nanomaterial und/oder das Kohlenstoff-Mikromaterial in Form von orientiertem Material eingesetzt werden, oder aber eine gerichtete Struktur aufweisen. In bevorzugter Ausgestaltung sind die Materialien helixförmig ausgebildet. Diese helixförmige Struktur kann beispielhaft mit der Form einer "Wendeltreppe" beschrieben werden. Die helixförmigen Strukturen können zunächst eine äußere in einer Längsrichtung verlaufende Struktur in Form einer Schraubenlinie und zusätzlich eine innere Struktur aufweisen. Diese innere Struktur, die in dem exemplarischen Beispiel der "Wendeltreppe" die einzelnen Treppenstufen bilden würde, umfasst einzelne Kohlenstoffebenen. Eine solche Struktur hat wegen ihrer vielen Kanten (Edges) erhebliche Vorteile.

10

15

25

30

Vorteilhaft kann das Zusatzmaterial in einer Weise vorbehandelt sein, so dass es zumindest geringfügig zur Adsorption des Mediums beiträgt.

Vorzugsweise kann das Kompositmaterial wenigstens ein weiteres Additiv zur Erhöhung der Stabilität des Kompositmaterials aufweisen. Bei diesem Additiv kann es sich beispielsweise auch um die zuvor beschriebenen Kohlenstoffmaterialien handeln. Kohlenstoff-Nanomaterialien beziehungsweise Kohlenstoff-Mikromaterialien können nämlich eine Erhöhung der mechanischen Stabilität des Kompositmaterials bewirken. Hierbei kommen neben Kohlenstoff-Nanotubes beispielsweise auch Kohlenstoff-Nanofasern (so genannte Herring-Bone-Fasern oder Platelet-Fasern oder andere Modifikationen, wie zum Beispiel schraubenförmige Kohlenstoff-Nanofasern) in Betracht.

17

Zur Verbesserung der mechanischen und/oder thermischen und/oder elektrischen Eigenschaften des Kompositmaterials ist es auch möglich, eine Kombination von verschiedenen Kohlenstoff-Mikro- beziehungsweise Nanomaterialtypen (etwa Fasern und Tubes) in das Adsorptionsmaterial einzubringen.

5

10

15

25

30

Durch gezielte Modifikation ist es weiterhin möglich, die elektrische und/oder thermische Leitfähigkeit der Zusatzmaterialien, beispielsweise von Kohlenstoff-Nanotubes und Nanofasem, zu erhöhen. Dies geschieht beispielsweise durch eine thermische Nachbehandlung nach der Synthese der Materialien (Beispielsweise Erhitzung auf etwa 1000 °C unter Inertbedingungen). Durch ein e solche Behandlung werden Fehlstellen im Material verringert.

Vorteilhaft kann vorgesehen sein, dass das Zusatzmaterial zur Verbesserung der Verbindung mit dem Adsorptionsmaterial chemisch modifiziert ist/wird. Dadurch kann eine gute Verbindung zwischen dem Adsorptionsmaterial und dem Zusatzmaterial hergestellt werden. Dies kann beispielsweise durch Funktionalisierung (Anbringen von geeigneten Seitengruppen an die Zusatzmaterialien) erfolgen. Hierbei muss beachtet werden, dass die ursprünglich gewünschten Eigenschaften (gute Leitfähigkeiten und mechanische Stabilität) der Zusatzmaterialien nicht verschlechtert werden.

20

Vorzugsweise kann vorgesehen sein, dass in dem Kompositmaterial wenigstens ein Strömungskanal für das zu adsorbierende Medium vorgesehen ist. Zur Gewährleistung attraktiver Betankungszeiten und einer gleichmäßigen Druck- und Temperaturverteilung im Drucktank ist es weiterhin vorteilhaft, genügend große Strömungskanäle durch das Speichermaterial vorzusehen.

Um einen wie weiter unten beschriebenen Adsorptionsspeicher realisieren zu können, wird das Kompositmaterial vorteilhaft in eine bestimmte Form gebracht. Diesbezüglich werden nachfolgend einige nicht ausschließliche Beispiele erläutert.

18

Häufig liegt das Adsorptionsmaterial als Pulver vor und muss, damit es in einem technischen System verwendet werden kann, zunächst zu einem Verbund verpresst werden, etwa in Form von Pellets, Granulat und dergleichen. Das Adsorptionsmaterial wird nun vor dem Pressvorgang mit dem Zusatzmaterial versetzt. Zusätzlich kann es vorteilhaft sein, auch noch andere Additive (beispielsweise Binder oder dergleichen) einzubringen, um die Stabilität des Zusatzmaterials beziehungsweise Verbunds zu erhöhen.

Durch eine geeignete Zusammensetzung des dem Adsorptionsmaterial zugesetzten

Zusatzmaterials wird vorteilhaft ein räumliches Netzwerk ausgebildet, das ein
Kollabieren der Mikro- beziehungsweise Nanoporositäten während des
Verpressvorgangs, etwa eines Pelletiervorgangs, verhindert. Durch die den
Zusatzmaterialien, beispielsweise Kohlenstoff-Nanofasern oder KohlenstoffNanotubes, eigenen hohen Festigkeiten und Elastizitäten werden die Freiräume,
einem Tragwerk ähnlich, geschützt.

Vorteilhaft kann das Kompositmaterial folglich in Form wenigstens eines verpressten Verbunds ausgebildet sein. Dabei kann vorgesehen sein, dass der verpresste Verbund wenigstens einen Strömungskanal für das zu adsorbierende Medium aufweist. Zur Gewährleistung attraktiver Betankungszeiten und einer gleichmäßigen Druck- und Temperaturverteilung in einem Speicherbehälter, bei dem es sich beispielsweise um einen Drucktank handeln kann, ist es weiterhin vorteilhaft, genügend große Strömungskanäle durch das Speichermaterial vorzusehen. Dies kann gleichermaßen dadurch geschehen, dass die Rohform der Presslinge dergestalt ist, dass in den Hohlräumen der Gasstrom stattfinden kann. Die gleiche Funktionalität kann auch dadurch hergestellt werden, dass Presslinge den gesamten Querschnitt des Adsorptionsspeichers ausfüllen, jedoch an einer, bevorzugt an mehreren Durchbohrungen durchlässig für den Gasstrom sind. Dadurch, dass die Zwischenräume oder auch Bohrungen der axial aneinandergereihten über den Umfang verdreht sind, wird verhindert, dass ein Kurzschluss des Gasstroms entsteht. Vielmehr wird dadurch das rezirkulierende Gas an den Oberflächen der Stirnseiten

20

25

19

PCT/DE2004/002441

des Adsorbenten entlang geleitet, wodurch sich die Wahrscheinlichkeit einer Wechselwirkung zwischen Festkörper und Gas erhöht. Ein sinnvolles Verhältnis der Querschnitte von Kompositmaterial zu Strömungskanälen liegt beispielsweise zwischen 2:1 und 4:1.

5

WO 2005/044454

Vorteilhaft kann das Kompositmaterial in Form von Pellets und/oder Granulat und/oder einer Granulatschüttung und/oder einer Pulverschüttung au sgebildet sein, wobei die Erfindung natürlich nicht auf die genannten Beispiele beschränkt ist.

Vorteilhaft weist der Speicherbehälter ein Speichermaterial in Form von einem oder mehreren verpressten Verbünden aus Kompositmaterial auf. Insbesondere kann dieser ein Speichermaterial in Form von zwei oder mehreren verpressten Verbünden aus Kompositmaterial aufweisen, wobei die Höhe eines Verbunds das Fünf- bis Zehnfache des Durchmessers eines Verbunds beträgt.

15

20

25

In weiterer Ausgestaltung kann vorgesehen sein, dass das Speichersystem und hier insbesondere der Speicherbehälter eine Einrichtung zum Hindurchleiten eines elektrischen Stroms durch das Speichermaterial aufweist. Durch das Durchleiten eines elektrischen Stromes durch das Speichermaterial (beispielsweise eine Mischung aus Zusatzmaterial und Adsorptionsmaterial) kann eine Erleichterung der Desorption realisiert werden. Dieser elektrische Strom bewirkt eine Aufheizung des Materials (Widerstandsheizung). Die Zusatzmaterialien, insbesondere Kohlenstoff-Nanotubes sind auch sehr gut elektrisch leitfähig. Durch Einbringen von Kohlenstoff-Nanotubes in beispielsweise Aktivkohle (gebräuchliches Adsorbermaterial, das möglicherweise zu stark elektrisch isolierend wirkt) kann man den elektrischen Gesamtwiderstand des Systems gezielt steuern. Dies geschieht durch Variation des Gehaltes und der Verteilung von Nanotubes im Adsorbermaterial. Somit kann man ein Material mit einem definierten elektrischen Widerstand herstellen.

30 \

Vorzugsweise kann auch eine Einrichtung zum Erzeugen und Einkoppeln von Mirkowellen in das Speichermaterial vorgesehen sein. Bei der Desorption muss die

20

Desorptionsenergie eingetragen werden. Neben den bereits beschriebenen Möglichkeiten mit Gaskonvektion, Wärmeleitung und elektrischer Heizung ist eine weitere Möglichkeit das Einkoppeln einer Mikrowellenheizung. Wesentlicher Vorteil dabei ist die lokale Begrenzung des Energieeintrags auf das Adsorbtionsmaterial.

Von dort wird die Energie an das adsorbierte Speichermedium transportiert.

Entscheidend für die Ankopplung von Mikrowellen ist Art und Morphologie des Empfängers. Dabei ist zu beachten, dass Kohlenstoffmaterialien beziehungsweise Materialien, die auf Kohlenstoffverbindungen basieren, prinzipiell gut geeignet sind für die Aufheizung mit Mikrowellen. Mikrowellen können besonders gut an

Kohlenstoffmaterialien beziehungsweise Materialien, die auf
Kohlenstoffverbindungen basieren, ankoppeln. Aufgrund der schlechten Ankopplung
von metallischen Werkstoffen werden die Wärmekapazitäten des
Adsorptionsspeichers nicht bedient, was zum einen die Effizienz des Wärmeeintrags
erhöht und zum anderen die Boil-Off-Verluste durch nachträglichen Wärmeeintrag
 aus den Wärmekapazitäten vermindert. Die Ankopplung von Mikrowellen ist auch mit
Nanomaterialien auf Kohlenstoffbasis, im Besonderen CNFs und CNTs (Carbon

Nano Fibers, Carbon Nano Tubes) gut möglich. In Verbindung mit der guten thermischen Leitfähigkeit ergibt sich somit eine vorteilhafte Möglichkeit des

Energieeintrags und eine Beschleunigung der Desorption.

20

25

30

Gemäß einem weiteren Aspekt der Erfindung wird ein Verfahren zum Beladen/Entladen eines Speichersystems mit einem Speichermedium, welches einen Speicherbehälter aufweist, bereitgestellt, bei dem zum Beladen des Speicherbehälters mit dem Speichermedium die Temperatur zumindest im Speicherbehälter abgesenkt wird und bei dem zum Entladen des Speichermediums aus dem Speicherbehälter die Temperatur zumindest im Speicherbehälter erhöht wird. Das Verfahren ist erfindungsgemäß dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatureinstellung innerhalb eines Zirkulationsschritts erfolgt, bei dem das Speichermedium mittels eines Zirkulationskreislaufs durch den Speicherbehälter transportiert wird und dass das Speichermedium als Energieträger dient, mittels dessen eine Energieabfuhr und/oder Energiezufuhr im Speicherbehälter erfolgt.

21

Vorteilhaft kann das Verfahren Schritte zum Betreiben eines wie vorstehend beschriebenen erfindungsgemäßen Speichersystems aufweisen, so dass diesbezüglich auch auf die vorstehenden Ausführungen Bezug genommen und verwiesen wird.

Vorteilhaft kann das Verfahrens zum Beladen/Entladen eines Adsorptionsspeichersystems verwendet werden.

Vorzugsweise kann beim Beladen des Speicherbehälters das Speichermedium im Zirkulationskreislauf abgekühlt und dann in den Speicherbehälter eingespeist werden. In weiterer Ausgestaltung kann beim Entladen des Speicherbehälters das Speichermedium im Zirkulationskreislauf erwärmt und dann in den Speicherbehälter eingespeist werden.

15

5

Ein wie weiter oben beschriebenes erfindungsgemäßes Speichersystem kann insbesondere zum Speichern von Wasserstoff verwendet werden. Auch ein wie vorstehend beschriebenes erfindungsgemäßes Verfahren kann insbesondere zum Beladen/Entladen eines Speichersystems mit Wasserstoff verwendet werden.

Natürlich ist die Erfindung nicht auf die Speicherung von Wasserstoff beschränkt. So dass mit der vorliegenden Erfindung auch andere Medien, insbesondere Gase, gespeichert werden können.

Insbesondere kann die vorliegende Erfindung Bestandteil eines Systems zur mobilen
Wasserstoffspeicherung sein, insbesondere in Fahrzeugen mit integriertem
Energiewandler für Individual- und öffentlichen Verkehr.

Die vorliegende Erfindung ist insbesondere auch in energetischer Hinsicht besonders vorteilhaft.

Typische Betriebsbedingungen zum Adsorbieren von Wasserstoff sind p=40bar und T=77K. Für diese Konfiguration werden nachfolgend simulierte Werte für verschiedene Szenarien beschrieben. Die Konfiguration des apparativen Aufbaus entspricht dabei dem in Figur 4 dargestellten Speichersystem.

5

10

15

25

Aufgrund der Tatsache, dass ein großer Teil der Energie nicht im Behälterinneren, sondern außerhalb im Wärmetauscher abgeführt wird (beziehungsweise in der Vorstellung, dass der Wasserstoff dort wieder zurückgekühlt wird), können die dortigen Vorrichtungen zum Wärmetransport entsprechend für eine geringere Leistungsfähigkeit konzipiert werden. Dies verspricht Vorteile hinsichtlich Volumen und Gewicht.

In der Energiebilanz werden für die Wärmekapazitäten Speicherbehälter und Speichermaterial (Aktivkohle beziehungsweise andere hochporöse Speichermaterialien) jeweils ca. 400 und 1000 bis 1500 kJ angesetzt, wenn man einen Tank annimmt, der 6kg Wasserstoff aufnehmen kann. Dies ist eine typische Größe für geforderte Reichweiten und dergleichen.

Die Adsorptionswärme macht für Aktivkohle den größten Teil der Energiebilanzierung 20 aus (> 10000 kJ). Für andere Materialien - beispielsweise Nanotubes - wird diese Größe entsprechend reduziert.

Der Wasserstoff dient dem Energietransport aus dem Speicherbehälter he raus, die Differenz der Enthalpien wird der Summe der obigen Teilenergien entgegengerechnet, da die Enthalpie des Wasserstoffs durch die Erwärmung im Speicherbehälterinneren zunimmt. (Enthalpiedifferenz ungefähr 5000 kJ). Zu beachten ist, dass sich dieser Wert in Abhängigkeit vom Adsorbens beziehungsweise von der zugehörigen Adsorptionswärme verändert.

In der Bilanz ergeben sich somit ungefähr 7500kJ, die vom Tank abgeführt werden müssen.

23

Im Gegensatz dazu würde die "statische" Befüllung – das heißt die Abkühlung von Wasserstoff auf 77K im Tank - inklusive Adsorptionswärme - in der Summe eine Wärmemenge von e > 13000 kJ bedeuten, weil man die Enthalpie des einströmenden Gases mit einbeziehen muss.

Für den Betrieb könnte man sich nun vorstellen, dass die Temperatur des rezirkulierenden Wasserstoffs auf beispielsweise 50 K eingestellt wird, um die logarithmische Annäherung an die 77K am Ende der Befüllung zu beschleunigen und damit auch den gesamten Befüllungsprozess.

Beispielsweise kann das Gesamtgewicht an Speichermaterial (Kompositmaterial) im Speicherbehälter (Adsorptionsspeicher) etwa 100 - 130 kg betragen für das Ziel, 6 kg Wasserstoff im Speicherbehälter (Adsorptionsspeicher) zu speichern. Dies entspricht einer gravimetrischen Speicherdichte von etwa 4,5 .... 9 Gewichtsprozent.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen unter Bezugnahme auf die beiliegenden Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen

Figur 1 in schematischer Ansicht einen Speicherbehälter in Form eines Adsorptionsspeichers, der mit einem Speichermaterial in Form eines Kompositmaterials befüllt ist;
 Figuren 2 und 3 in schematischer Ansicht einen Speicherbehälter in Form eines Adsorptionsspeichers, bei dem der Innenbehälter vom Außenbehälter entkoppelt werden kann; und
 Figur 4 in schematischer Ansicht ein Speichersystem mit einem Speicherbehälter in Form eines Adsorptionsspeichers, bei dem der Adsorptionsspeicher zumindest zeitweilig in einem Zirkulationskreislauf des zu speichernden Mediums integriert ist.

5

10

WO 2005/044454

24

PCT/DE2004/002441

In den Figuren 1 bis 4 ist jeweils ein Speicherbehälter 10 dargestellt, der zum Speichern von Wasserstoff dienen soll. Dazu ist der Speicherbehälter 10 mit einem Speichermaterial 30 befüllt, an dem der Wasserstoff adsorbiert wird. Bei dem Speicherbehälter 10 handelt es sich somit um einen Adsorptionsspeicher, beispielsweise um einen Wasserstofftank. Wenn der Wasserstoff aus dem Speicherbehälter 10 entnommen werden soll, geschieht dies im Rahmen der Desorption, bei der es sich um eine Art Rückreaktion der Adsorption handelt.

Der in den Figuren dargestellte Speicherbehälter 10 verfügt zunächst über einen
Innenbehälter 11, in dessen Speicherraum 12 das Speichermaterial 30 angeordnet ist. Weiterhin verfügt der Speicherbehälter 10 über einen isolierenden Außenbehälter 13. Zwischen Innenbehälter 11 und Außenbehälter 13 befindet sich ein Isolationszwischenraum 14, in dem sich ein geeignetes Isolationsmaterial befinden kann. Das Beladen/Entladen des Speicherbehälters 10 erfolgt über einen
Behälteranschluss 15. Der Behälteranschluss 15 verfügt über einen dem Innenbehälter 11 zugeordneten Innenstutzen 16 sowie einen dem Außenbehälter 13 zugeordneten Außenstutzen 17. Die beiden Stutzen sind zumindest zeitweilig miteinander gekoppelt, wie im Zusammenhang mit den Figuren 2 und 3 noch näher erläutert wird.

20

5

Das Speichermaterial 30 kann in Form eines oder mehrerer verpresster Verbünde 31 vorliegen und in dem Speicherbehälter 10, beziehungsweise in dessen Speicherraum 12 aufgenommen sein. Bei den verpressten Verbünden 31 kann es sich beispielsweise um Pellets, Granulat und dergleichen handeln.

25

Gemäß einem Aspekt der vorliegenden Erfindung ist es möglich, die thermische Leitfähigkeit des Speichermaterials 30 verbessern.

Das Problem bei der Adsorption von Medien auf Adsorbtionsmaterialien liegt oft im
Management der auftretenden Wärmetönungen, das heißt Adsorptionsenergien oder
Desorptionsenergien bei der Adsorption beziehungsweise Desorption. So kann die

25

Kinetik der Adsorption beziehungsweise Desorption blockiert werden, da die hochporösen Adsorbtionsmaterialien, zum Beispiel Aktivkohle mit hohen spezifischen Oberflächen, nur ungenügende Wärmeleiteigenschaften besitzen. Auch die Konvektion als Mittel des Wärmetransports in der Gasphase ist aufgrund der großen Reibungsverluste an den Porenwänden stark eingeschränkt. Um dies zu verhindern, werden dem Adsorbtionsmaterial Beimengungen von Material (Zusatzmaterial) mit hoher thermischer Leitfähigkeit, bevorzugt Nano- oder Mikromaterialien auf Kohlenstoffbasis, hinzugefügt.

- Es wird somit ein Speichermaterial 30 bereitgestellt, das als Kompositmaterial ausgebildet ist, bestehend aus einem Adsorptionsmaterial auf der Basis von Kohlenstoff sowie Beimengungen wenigstens eines Zusatzmaterials mit hoher thermischer Leitfähigkeit. Dabei soll das Zusatzmaterial eine thermische Leitfähigkeit aufweisen, die mindestens größer ist als die thermische Leitfähigkeit des
  Adsorptionsmaterials.
  - Durch das hohe Aspektverhältnis von Kohlenstoffmikrofasern und -nanofasern, im Besonderen Nanotubes (CNT), wird die thermische Leitfähigkeit durch die Ausbildung eines Netzwerks erhöht, ohne dass aufgrund der niedrigen Perkolationsschwelle (typisch 1 bis 5 Gew%) die Speicherkapazität des Speichermaterials 30 wesentlich verringert wird. Bei entsprechender Vorbehandlung der CNTs tragen diese in geringerem Umfang ebenfalls zur Speicherung bei.

20

Aufgrund der Eigenart der Adsorption als physikalischem Grundprinzip wird während des Vorgangs des Übergangs von gasförmiger in die adsorbierte Phase eine große Energiemenge freigesetzt, typischerweise etwa 1,5 kJ/mol für CNT und 6 kJ/mol für aufbereitete Aktivkohle. Im Gegensatz zur Flüssiggasspeicherung kann die zur Phasenänderung notwendige Enthalpie nicht vorab der Gasphase entzogen werden. Die vor Ort entstehenden Energieströme müssen zum Erreichen einer kurzen Befüllungszeit schnellstmöglich an die Umgebung abgeführt werden. Neben der makroskopischen Wärmeleitung von der Grenzfläche zwischen der Oberfläche des

Speichermaterials sowie der Umgebung ist bei nanoporösen Speichermaterialien 30 - wie oben beschrieben - im Besonderen auch der mikroskopische beziehungsweise nanoskopische Wärmetransfer von großer Bedeutung für die Kinetik der Beladung des Speicherbehälters 10. Insbesondere bei verpresstem Speichermaterial 30 in Form von Verbünden 31 in Granulat- oder Pelletform mit den dafür typischen großen Strömungswiderständen für Gasströmung im Inneren des Speichermaterials 30 gilt es, die zwischen dem Ort der adsorptiven Einlagerung des zu speichernden Mediums, etwa Wasserstoff, und der makroskopischen Wärmeabführung vergleichsweise große Distanz zu überwinden.

10

15

20

5

Auch in Pulver- oder Granulatschüttungen von Speichermaterial 30 wirkt eine homogene Verteilung der Temperaturen unter Vermeidung von "hot spots" positiv auf die Gesamtkinetik des Prozesses. Die Verknüpfung zwischen einzelnen Partikeln über ein ausgeprägtes Nanofasernetzwerk erfüllt diese Funktion in Zusammenarbeit mit dem Wärmetransport im gasförmigen Medium. Dies gilt im Besonderen auch für komprimierte Pulver- oder Granulatschüttungen.

Durch geeignete Zusammensetzung der dem Speichermaterial 30 beigemengten Zusatzmaterialien wird ein räumliches Netzwerk ausgebildet, das das Kollabieren der Mikro- und Nanoporösitäten, beispielsweise während eines Pelletierungsprozesses, verhindert. Durch die den CNFs (Carbon Nano Fibers) und CNTs (Carbon Nano Tubes) eigene hohe Festigkeit und Elastizität werden die Freiräume einem Tragwerk ähnlich geschützt.

- Gleiche Überlegungen wie für den Adsorptionsvorgang gelten für die Desorption bei der Entnahme von Gas. Die Unterstützung der Zuleitung von Wärmeenergie spielt dabei eine ebenso wesentliche Rolle wie die Verbesserung des Gastransports. Aufgrund der Anforderungen seitens möglicher am Speichersystem angeschlossener Verbraucher ist es notwendig, das zu speichernde Medium (Adsorbat)
- 30 gegebenenfalls aus dem Speichermaterial 30 (Adsorbenten) zu pumpen

27

beziehungsweise der adsorbierten Phase Energie, typischerweise in Form von Wärme zuzuführen.

Im vorgeschlagenen Speichersystem ist die Entladung mittels Wärmezufuhr, wie im Folgenden beschrieben, bevorzugt anzuwenden. Das Auftreten von Wärmetönungen kann auch im Falle der Desorption mittels der thermischen Leitfähigkeit der beigemengten Zusatzmaterialien wesentlich schneller ausgeglichen werden.

Darüber hinaus kann vorteilhaft eine Einrichtung 32 zum Hindurchleiten eines elektrischen Stroms durch das Kompositmaterial 30 vorgesehen sein. Durch das Durchleiten eines elektrischen Stromes durch das Kompositmaterial 30 (Mischung aus Zusatzmaterial und Adsorptionsmaterial) kann eine Erleichterung der Desorption realisiert werden. Dieser elektrische Strom bewirkt eine Aufheizung des Materials (Widerstandsheizung). Die Zusatzmaterialien, insbesondere Kohlenstoff-Nanotubes sind auch sehr gut elektrisch leitfähig. Durch Einbringen von Kohlenstoff-Nanotubes in beispielsweise Aktivkohle (gebräuchliches Adsorbermaterial, das möglicherweise zu stark elektrisch isolierend wirkt) kann man den elektrischen Gesamtwiderstand des Systems gezielt steuern. Dies geschieht durch Variation des Gehaltes und der Verteilung von Nanotubes im Adsorbermaterial. Somit hat man ein Material mit einem definierten elektrischen Widerstand herstellen.

Alternativ oder zusätzlich kann auch eine Einrichtung 33 zum Erzeugen und Einkoppeln von Mikrowellen in das Kompositmaterial 30 vorgesehen sein. Bei der Desorption muss die Desorptionsenergie eingetragen werden. Neben den bereits beschriebenen Möglichkeiten mit Gaskonvektion, Wärmeleitung und elektrischer Heizung ist eine weitere Möglichkeit das Einkoppeln einer Mikrowellenheizung. Wesentlicher Vorteil dabei ist die lokale Begrenzung des Energieeintrags auf das Adsorbtionsmaterial. Von dort wird die Energie an das adsorbierte Speichermediu m transportiert.

25

5

10

15

28

In den Figuren 2 und 3 ist ein vorteilhafter Aufbau eines Speicherbehälters 10 dargestellt, dessen Grundaufbau zunächst dem in Figur 1 dargestellten Speicherbehälter 10 entspricht, so dass auf die entsprechenden Ausführungen Bezug genommen wird.

5

Wesentliches Problem von Kryotanks, die typischerweise aus einem Innenbehälter 11 und einem äußeren Isolationsbehälter 13 bestehen, sind die Wärmeübergänge an den Behälteranschlüssen 15. Diese Behälteranschlüsse 15 stellen die wesentlichen Wärmelecks dar, da der Innenbehälter 11 mit dem Außenbehälter 13 direkt mechanisch verbunden ist und so eine direkte Wärmeleitung möglich ist.

In den Figuren 2 und 3 ist ein Behälteranschluss 15 dargestellt, der nur bei Bedarf eine mechanische Verbindung zwischen dem Innenbehälter 11 und dem Außenbehälter 13 herstellt.

15

20

25

30

10

Der Behälteranschluss 15 wird wiederum von einem dem Innenbehälter 11 zugeordneten Innenstutzen 16 und einem dem Außenbehälter 13 zugeordneten Außenstutzen 17 gebildet. Weiterhin ist eine Kupplung 20 vorgesehen, die in solch einer Weise ausgebildet ist, dass eine trennbare Kopplung zwischen dem Innenstutzen 16 und dem Außenstutzen 17 erfolgen kann. Vorteilhaft kann die Kupplung 20 als Magnetkupplung ausgebildet sein.

In diesem Fall ist zunächst eine Einrichtung 21 zum Erzeugen eines Magnetfelds vorgesehen. Weiterhin kann der Innenstutzen aus einem magnetischen Material ausgebildet sein oder aber zumindest bereichsweise ein magnetisches Material aufweisen. Wenn nun ein Magnetfeld erzeugt wird, wird der Innenstutzen 16 in Richtung des Außenstutzens 17 gezogen, so dass eine Kopplung der beiden Stutzen 16, 17, und damit ein Behälteranschluss 15 entsteht, über den der Innenbehälter 11, beziehungsweise dessen Speicherraum 12, beladen und/oder entladen werden kann. Beispielsweise kann der Innenstutzen 16 noch mit einer Rückholfeder (nicht dargestellt) ausgerüstet sein, über die der Innenstutzen 16 in eine Ausgangslage

29

PCT/DE2004/002441

getrennt vom Außenstutzen 17 zurückgefahren wird, sobald das Magnetfeld abgeschaltet wird. Selbstverständlich sind auch andere Arten von Kupplungen 20 denkbar.

- Das heißt also, während der Betankung und der Entnahme aus dem Speicherbehälter 10 wird beispielsweise über eine magnetische oder pneumatische Kupplung 20– eine Verbindung zwischen dem Innenbehälter 11 und dem Tankäußeren hergestellt. Mit der mechanischen Entkopplung verbunden ist die Erhöhung der Freiheitsgrade des Innenbehälters 11. Die Fixierung des
- Innenbehälters 11 im Raum, das heißt die Lagerung, wird vorteilhaft über belastbare Pulverisolationen hergestellt, die den evakuierten Zwischenraum 14 vollständig oder teilweise ausfüllen. Eine Kombination mit superisolierenden Folienisolationwicklungen ist möglich, wenn die Abstützungselemente auf Basis von Pulverisolation in vakuumdichte Folien gepackt und somit von der Umgebung gasdicht getrennt sind.
  - Während der Lagerung, wenn also nichts dem Speicherbehälter 10, beispielsweise einem Tank, entnommen wird, ist der Innenbehälter 11 vom Außenbehälter 13 mechanisch entkoppelt und kann so optimal gegen äußere Wärmeeinflüsse isoliert werden. Wird das energiespeichernde Medium beispielsweise Wasserstoff vom Verbraucher angefordert, wird die Kupplung 20, bei der es sich generell um eine Art Schließmechanismus handelt, betätigt und die entsprechenden Gasleitungen (nicht dargestellt) gekuppelt. Dies ermöglicht neben der Gaszufuhr und Gasabfuhr auch die Wärmeleitung über die wärmeleitenden Rohrwände.

25

20

WO 2005/044454

- Ebenso ist die Schaltung wenigstens einer Wärmebrücke 22 mit dem oben beschriebenen Mechanismus möglich, die die notwendige Zufuhr von Wärme zur Entnahme von Wasserstoff unterstützt.
- 30 Eine solche Wärmebrücke 22 besteht zunächst aus einem Wärmeleitungselement 23, das mit dem Innenbehälter 11 verbunden ist. Weiterhin kann das

Wärmeleitungselement 23 aus magnetischem Material bestehen, oder aber, wie in den Figuren 2 und 3 dargestellt, an seinem freien, dem Innenbehälter 11 abgewandten Ende einen Kopf 24 aus magnetischem Material aufweisen. Wiederum ist eine Einrichtung 25 zum Erzeugen eines Magnetfelds vorgesehen. Wird nun ein Magnetfeld erzeugt, wird der Magnetkopf 24 des Wärmeleitungselements 23 angezogen, so dass über das Wärmeleitungselement 23, das beispielsweise aus Kupfer oder einem anderen Material mit guten Wärmeleiteigenschaften bestehen kann, eine thermische Verbindung zwischen Innenbehälter 11 und Außenbehälter 13 hergestellt wird. Hierüber kann nun ein Wärmeaustausch erfolgen. Wird das Magnetfeld abgeschaltet, wird die Wärmebrücke 22 unterbrochen, indem das Wärmeleitungselement 23 von dem Außenbehälter 13 gelöst wird. Dieser Vorgang kann durch eine geeignete Rückholfeder 26 bewerkstelligt beziehungsweise unterstützt werden.

- Des Weiteren werden auch ein Speichersystem 40, beispielsweise ein Betankungssystem und eine Methode zur Energiezufuhr und -abfuhr, insbesondere bei Kryoadsorptionsspeichersystemen, beschrieben. Ein solches Speichersystem ist in der Figur 4 dargestellt.
- Das Speichersystem 40 verfügt zunächst wiederum über einen Speicherbehälter 10, in dem sich ein Speichermedium 30, etwa in Form von verpressten Verbünden 31, befindet. Das Beladen/Entladen des Speicherbehälters 10 erfolgt über einen Behälteranschluss 15, der mit einer entsprechenden Leitung 45 zu einem Verbraucher verbunden ist. Zum grundsätzlichen Aufbau des Speicherbehälters 10 wird auch auf die Ausführungen bezüglich der Figuren 1 bis 3 verwiesen.
  - Zum Speichern von Gasen durch Adsorption auf High-Surface-Materialien wird die Temperatur des Systems sowie des Gases auf einen kryogenen Bereich gesenkt, um höhere Speicherkapazitäten zur erreichen. Dieser kryogene Bereich liegt vorteilhaft im Bereich der Flüssigstickstofftemperatur (T=77K), da dort gute

WO 2005/044454

PCT/DE2004/002441

31

Effizienzen in ökologischer, ökonomischer und anlagentechnischer Hinsicht erzielt werden.

- Hinzu kommt die Adsorptionswärme, die während des Einspeicherns von

  Wasserstoff freigesetzt wird und entsprechend schnell abgeführt werden muss. Die
  nachfolgend beschriebene Methode ermöglicht dies. Wesentliches Merkmal dieser
  Methode ist es, das zu adsorbierende Gas und bevorzugt Wasserstoff mit den ihm
  eigenen guten Wärmetransporteigenschaften als Energieträger zu nutzen.
- Dazu wird der Speicherbehälter 10, in dem sich das zu speichernde Medium (Adsorbens) befindet, beispielsweise in einen Zirkulationskreislauf 41 integriert, der weiterhin wenigstens eine Fördereinrichtung 44 in Form einer Pumpe sowie wenigstens einen vorzugsweise auch kryogen betreibbaren Wärmetauscher 43 beinhaltet. Die einzelnen Bestandteile des Zirkulationskreislaufs 41sind über eine geeignete Zirkulationsleitung 42 miteinander verbunden. Dies ist in Figur 4 dargestellt. Im Zirkulationskreislauf 41 kann noch ein zusätzlicher Behälteranschluss 18 im Speicherbehälter 10 vorgesehen sein, um das Speichermedium (Wasserstoff) nachzufüllen beziehungsweise zu entnehmen.
- Die Zirkulation des Gases im Zirkulationskreislauf 41 erfolgt vorzugsweise durch eine Pumpe 44, die dem Wärmetauscher 43 vor- oder nachgeschaltet ist. Im Wärmetauscher 43 wird das durchströmende Gas während der Adsorption auf kryogene Temperaturen abgekühlt, wobei auch die Phasenumwandlung in die Flüssigphase nicht ausgeschlossen ist. Beim Durchströmen des Speicherbehälters
   10 wird den Wärmekapazitäten im Innenraum Wärme entzogen und ebenso wie die Adsorptionswärme im Abstrom abgeführt. Die Abkühlung kann beispielsweise durch flüssigen Stickstoff (LN<sub>2</sub>) erfolgen, der durch den Wärmetauscher 43 hindurchgeführt wird.
- 30 Gleichermaßen kann die Kinetik der Desorption durch die Rezirkulation von kryogenem Gas verbessert werden, das der in den Poren koexistierenden Gasphase

32

entnommen wird und im Wärmetauscher 43 erwärmt wird. Als Wärmetauscher 43 kommen dabei beispielsweise Luftwärmetauscher in Frage, die die Wärme der vorbeiströmenden Umgebungsluft entziehen. Dabei kann die Strömung sowohl durch einen äußeren Zwang wie beispielsweise Fahrtwind oder Ventilation wie auch durch Naturkonvektion aufgeprägt werden. Gleichermaßen kann ungenutzte Abwärme aus dem Verbraucher, der gleichermaßen Brennstoffzelle oder Verbrennungsmotor oder auch eine Gasturbine sein kann, direkt oder auch über den Umweg der Wärmeübertragung an einen Wärmeträger über einen Wärmetauscher 43 an das rezirkulierende Speichermedium übertragen werden. Die im Gas gespeicherte Wärmekapazität wird dem Speicherbehälter 10 zugeführt, wodurch dessen Innenraum 12 mit den Teilen Speichermaterial 30, Freigasraum einschließlich Tankwände(Siehe Figuren 1 bis 3) abgekühlt beziehungsweise erwärmt wird.

5

10

20

25

30

Die Wärmetauscher 43 zur Abkühlung und Erwärmung können je nach

Ausgestaltung als separate Bauteile ausgebildet sein. Natürlich kann auch

vorgesehen sein, dass nur ein einziger Wärmetauscher 43 verwendet wird, der beide

Funktionen übernehmen kann.

Zur Aufrechterhaltung eines stetigen Gasstroms an den Verbraucher sind die Rohrleitungen 42, 45, die aus dem Speicherbehälter 10 herausführen, dergestalt auszubilden, dass sowohl den Anforderungen des Verbrauchers genüge getan wird wie auch sichergestellt wird, dass der über den Rückstrom des Wasserstoffs erneut ins System eingebrachte Wärmestrom die bei der Desorption der Umgebung entzogene Wärmemenge ausgleicht. Wird nämlich das System bei der Desorption sich selbst überlassen, ohne dass Wärme eingetragen wird, so wird die Temperatur im Inneren des Systems deutlich reduziert. Im Falle der Adsorbens / Adsorbat – Kombination AC – H2 sind Temperaturdrops von > 20 K typisch. Mit der indirekten Proportionalität zwischen Temperatur und Speicherkapazität wird durch diese Senkung der Temperatur weiteres Gas an die Oberflächen der Adsorbens gebunden, wodurch über kurz oder lang der Gasstrom zum Verbraucher versiegen würde.

33

Zur Gewährleistung attraktiver Betankungszeiten und einer gleichmäßigen Druckund Temperaturverteilung im Speicherbehälter 10 ist es weiterhin notwendig,
genügend große Strömungskanäle durch das Speichermaterial 30 vorzusehen. Dies
kann gleichermaßen dadurch geschehen, dass die Rohform der gepressten
Verbünde 31 (Presslinge) dergestalt ist, dass in den Hohlräumen der Gasstrom
stattfinden kann. Die gleiche Funktionalität kann auch dadurch hergestellt werden,
dass Presslinge 31 den gesamten Querschnitt des Speicherbehälters 10 ausfüllen,
jedoch an einer, bevorzugt an mehreren Durchbohrungen durchlässig für den
Gasstrom sind. Dadurch, dass die Zwischenräume oder auch Bohrungen der axial
aneinandergereihten über den Umfang verdreht sind, wird verhindert, dass ein
Kurzschluss des Gasstroms entsteht. Vielmehr wird dadurch das rezirkulierende Gas
an den Oberflächen der Stirnseiten des Adsorbenten entlang geleitet, wodurch sich
die Wahrscheinlichkeit einer Wechselwirkung zwischen Festkörper und Gas erhöht.

10

Eine sinnvolle Aufteilung der Querschnitte von Speichermaterial 30 und Strömungskanälen ist 2:1 bis 4:1. Da die Länge der gesamten Strömungskanallänge proportional in den Strömungswiderstand eingeht, ist eine vorteilhafte, aber nicht notwendigerweise geometrische Unterteilung des Speicherraums sinnvoll. Die Länge beziehungsweise Höhe einzelner logischer Abschnitte (einzelner verpresster
 Verbünde 31) ist deshalb vorzugsweise auf das Fünffache bis Zehnfache des Durchmessers der verpressten Verbünde 31 zu begrenzen.

34

## Bezugszeichenliste

	10	Speicherbehälter (Adsorptionsspeicher)
	11	Innenbehälter
5	12	Speicherraum
	13	Außenbehälter
	14	Isolationszwischenraum
	15	Behälteranschluss
	16	Innenstutzen
10	17	Außenstutzen
	18	Behälteranschluss
	20	Kupplung (Magnetkupplung)
	21	Einrichtung zum Erzeugen eines Magnetfelds
	22	Wärmebrücke
15	23	Wärmeleitungselement
	24	Kopf aus magnetischem Material
	25	Einrichtung zum Erzeugen eines Magnetfelds
	26	Rückholfeder
	30	Speichermaterial (Kompositmaterial)
20	31	Verpresster Verbund aus Speichermaterial
	32	Einrichtung zum Hindurchleiten eines elektrischen Stroms durch das
		Speichermaterial
	33	Einrichtung zum Erzeugen und Einkoppeln von Mikrowellen in das
		Speichermaterial
25	40	Speichersystem
	41	Zirkulationskreislauf für das Speichermedium
	42	Zirkulationsleitung
	43	Wärmetauscher
	44	Fördereinrichtung (Pumpe)
30	45	Leitung zum Verbraucher

35

## Patentansprüche

- Speichersystem (40) zum Speichern eines Mediums, insbesondere
   Adsorptionsspeichersystem zum Adsorbieren eines Mediums, mit einem Speicherbehälter (10), in dem ein Speichermaterial (30) zum Speichern, insbesondere zum Adsorbieren eines Mediums vorgesehen ist und mit einem Behälteranschluss (15) zum Beladen/Entladen des Speicherbehälters (10), dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens ein Zirkulationskreislauf (41) für das Speichermedium vorgesehen ist, mittels dessen eine Energieabfuhr und/oder Energiezufuhr im Speicherbehälter (10) erfolgt, dass das Speichermedium als Energieträger dient und dass der Speicherbehälter (10) zumindest zeitweilig im Zirkulationskreislauf (41) integriert ist.
- Speichersystem (40) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in dem Zirkulationskreislauf (41) wenigstens ein Wärmetauscher (43) vorgesehen ist, um das Speichermedium auf eine vorgegebene Temperatur zu bringen.
- Speichersystem (40) nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass in dem
   Zirkulationskreislauf (41) wenigstens ein Wärmetauscher zum Abkühlen des
   Speichermediums vorgesehen ist.
- Speichersystem (40) nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass in dem Zirkulationskreislauf (41) wenigstens ein Wärmetauscher zum
   Erwärmen des Speichermediums vorgesehen ist.
  - Speichersystem (40) nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass in dem Zirkulationskreislauf (41) wenigstens eine Fördereinrichtung (44) vorgesehen ist.

36

 Speichersystem (40) nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Speicherbehälter (10) wenigstens einen weiteren Behälteranschluss (18) zum Beladen und/oder Entladen des Speichermediums aufweist.

5

10

15

20

- 7. Speichersystem (40) nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Speicherbehälter (10) einen Innenbehälter (11) für das zu speichernde Medium, einen äußeren Isolationsbehälter (13) sowie einen Behälteranschluss (15) zum Beladen/Entladen des Innenbehälters (11) aufweist, dass der Behälteranschluss (15) einen mit dem Innenbehälter (11) verbundenen Innenstutzen (16) und einen mit dem Außenbehälter (13) verbundenen Außenstutzen (17) aufweist und dass eine Kupplung (20) vorgesehen ist, die derart ausgestaltet ist, dass eine trennbare Kopplung zwischen dem Innenstutzen (16) und dem Außenstutzen (17) hergestellt wird oder herstellbar ist.
- 8. Speichersystem (40) nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Speicherbehälter (10) einen Innenbehälter (11) für das zu speichernde Medium sowie einen äußeren Isolationsbehälter (13) aufweist, dass wenigstens eine schaltbare Wärmebrücke (22) zwischen dem Innenbehälter (11) und dem Außenbehälter (13) vorgesehen ist und dass die wenigstens eine Wärmebrücke (22) derart ausgebildet ist, dass zum Zwecke des Wärmeaustauschs zumindest zeitweilig eine thermische Verbindung zwischen dem Innenbehälter (11) und dem Außenbehälter (13) hergestellt wird oder herstellbar ist.
- Speichersystem (40) nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass in dem Speicherbehälter (10) ein Speichermaterial (30) zum Adsorbieren eines Mediums vorgesehen ist.

- 10. Speichersystem (40) nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Speichermaterial (30) in Form von einem oder mehreren verpressten Verbünden (31) aus Speichermaterial ausgebildet ist.
- 11. Speichersystem (40) nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass als Speichermaterial (30) ein Kompositmaterial zum Adsorbieren eines Mediums vorgesehen ist, dass das Kompositmaterial ein Adsorptionsmaterial auf Kohlenstoffbasis aufweist und dass das Adsorptionsmaterial Beimengungen wenigstens eines Zusatzmaterials mit hoher thermischer
   Leitfähigkeit aufweist.
  - 12. Speichersystem (40) nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass eine Einrichtung (32) zum Hindurchleiten eines elektrischen Stroms durch das Speichermaterial (30) vorgesehen ist.
  - 13. Speichersystem (40) nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass eine Einrichtung (33) zum Erzeugen und Einkoppeln von Mirkowellen in das Speichermaterial (30) vorgesehen ist.
- 14. Verfahren zum Beladen/Entladen eines Speichersystems mit einem Speichermedium, welches einen Speicherbehälter aufweist, bei dem zum Beladen des Speicherbehälters mit dem Speichermedium die Temperatur zumindest im Speicherbehälter abgesenkt wird und bei dem zum Entladen des Speichermediums aus dem Speicherbehälter die Temperatur zumindest im Speicherbehälter erhöht wird, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatureinstellung innerhalb eines Zirkulationsschritts erfolgt, bei dem das Speichermedium mittels eines Zirkulationskreislaufs durch den Speicherbehälter transportiert wird und dass das Speichermedium als Energieträger dient, mittels dessen eine Energieabfuhr und/oder
   Energiezufuhr im Speicherbehälter erfolgt.

- 15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass dieses Schritte zum Betreiben eines Speichersystems nach einem der Ansprüche 1 bis 13 aufweist.
- 5 16. Verfahren nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass es zum Beladen/Entladen eines Adsorptionsspeichersystems verwendet wird.

10

15

- 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass beim Beladen des Speicherbehälters das Speichermedium im Zirkulationskreislauf abgekühlt und dann in den Speicherbehälter eingespeist wird.
- 18. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass beim Entladen des Speicherbehälters das Speichermedium im Zirkulationskreislauf erwärmt und dann in den Speicherbehälter eingespeist wird.
- 19. Verwendung eines Speichersystems nach einem der Ansprüche 1 bis 13 zum Speichern von Wasserstoff.
- 20. Verwendung eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 14 bis 18 zum Beladen/Entladen eines Speichersystems mit Wasserstoff.

Zusammenfassung: Es wird unter anderem ein Speichersystem zum Speichern eines Mediums, insbesondere ein Adsorptionsspeichersystem zum Adsorbieren eines Mediums, beschrieben, mit einem Speicherbehälter, in dem ein Speichermaterial zum Speichern, insbesondere zum Adsorbieren eines Mediums vorgesehen ist und mit einem Behälteranschluss zum Beladen/Entladen des Speicherbehälters. Um eine effiziente Energiezufuhr beziehungsweise Energieabfuhr realisieren zu können ist erfindungsgemäß vorgesehen, dass wenigstens ein Zirkulationskreislauf für das Speichermedium vorgesehen ist, mittels dessen eine Energieabfuhr und/oder Energiezufuhr im Speicherbehälter erfolgt, dass das Speichermedium als Energieträger dient und dass der Speicherbehälter zumindest zeitweilig im Zirkulationskreislauf integriert ist. Weiterhin wird ein Verfahren zum Beladen/Entladen eines Speichersystems mit einem Speichermedium beschrieben.

1/3

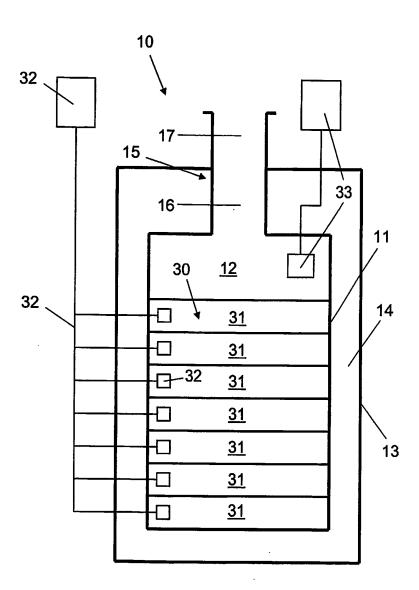


Fig. 1



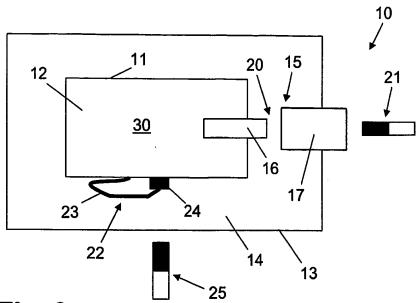


Fig. 2

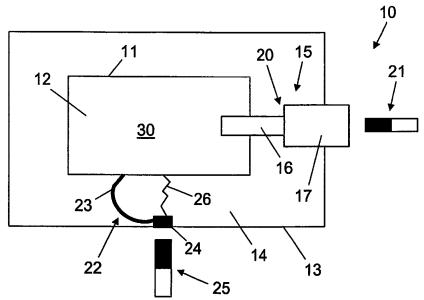


Fig. 3

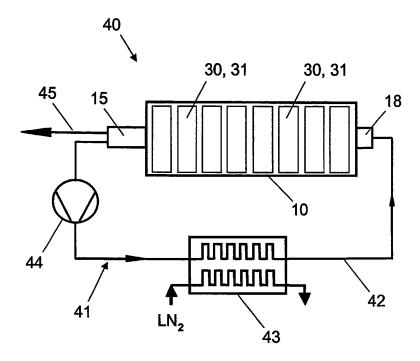


Fig. 4